

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

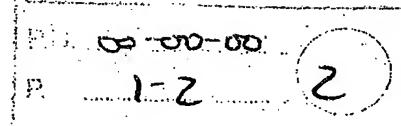
Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

XP-002256333



AN - 1988:95821 CAPLUS
DN - 108:95821

TI - Heat- and moisture-resistant resins for optical materials with high refractive index

IN - Kato, Yoshiyuki; Kanega, Fumiaki; Kawai, Hiromasa; Sugawara, Seizo

PA - Hitachi Chemical Co., Ltd., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

FAN: CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PN - JP62201913 A 19870905 JP 1986-44752 19860228

PR - JP 1986-44752 19860228

AB - The title materials contain resins obtained by copolymn. of C5-22 alicyclic hydrocarbyl methacrylates and boric esters of OH-contg. unsatd. monomers. Tricyclodecyl methacrylate 50, hydroxyethyl methacrylate boric triester 100, Me methacrylate 25, and .beta.-phenylpropionic acid 25 g were prepolymd. in the presence of lauroyl peroxide, 2,5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxyhexane, and n-octyl mercaptan at 65.degree. for 30 min, then cast in a cell and polymd. at 60-120.degree. for 15 h to give a sheet, which showed light transmittance 91.4, satd. water absorptivity 1.3%, heat-distortion temp. 102.degree., n20 1.589, vs. 89.7, 2.4, 97, 1.579, resp., for Pb methacrylate-Me methacrylate-.beta.-phenylpropionic acid copolymer.

IT - 113192-33-9P

RL: PREP (Preparation)

(prepn. of, as optical materials with high refractive index)

RN - 113192-33-9 CAPLUS

CN - 2-Propenoic acid, 2-methyl-, borylidynetris(oxy-2,1-ethanediyl) ester, polymer with methyl 2-methyl-2-propenoate and octahydro-4,7-methano-1H-inden-5-yl 2-methyl-2-propenoate (9CI) (CA INDEX NAME)

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-201913

⑤Int.Cl. ' 識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和62年(1987)9月5日
C 08 F 220/16 M M E 8319-4J
230/06 M N T 8319-4J
G 02 B 1/04 7915-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 5 頁)

④発明の名称 光学用樹脂材料

②1特 願 昭61-44752

出願 昭61(1986)2月28日

◎発明者 加藤 芳行 市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

⑫発明者 金賀文明 市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

⑫発明者 河合 宏政 市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

◎発明者 菅原 清三 市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内

⑤出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑦代理人 弁理士 若林 邦彦

明 紹 書

1. 発明の名称

光学用樹脂材料

2 特許請求の範囲

1.(A) エステル部分に炭素数が 5 ~ 2 2 の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エster
及び

(B) 水酸基含有不飽和単量体のホウ酸エステル化

を共重合させて得られる樹脂を含有してなる光学用樹脂材料

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高屈折率で低吸湿性及び耐熱性に優れる光学用樹脂材料に関する。

(従来の技術)

プラスチック光学素子はガラス製に比べて、軽く、研摩が不要で大量生産が可能である。このため、近年、カメラ、複写機、レーザー光学機器等の光学レンズ、レーザー光を利用した情報記録体

用ディスク盤、光ファイバー等の情報伝送体へと
その需要が広がりつつある。

しかし、従来の透明プラスチック材料を採用していく上では幾つかの難点がある。例えば耐熱性、低吸湿性、機械的特性、屈折率、分散等の光学特性、光学的な複屈折性等のいずれかの点において欠点を有するという問題があつた。

例えは、光学レンズにおいては高屈折率、低分散等の光学物性、吸湿変形による面精度のくるいをできるだけ小さくするための低吸湿性、耐熱性、精密成形性等が特に要求される。これに対しポリスチレン樹脂やポリカーボネート樹脂等では分散が大きく、色収差の発生が大きいという問題がある。また、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 樹脂では吸湿率が大きいため、吸湿変形による面精度のくるいが非常に大きいという問題があつた。

また、レーザー光を利用した情報の読み取り、書き込み等に用いる高密度情報記録媒体においては、低屈折性、低吸湿性、耐熱性、耐衝撃性等が特に要求される。これに対し、P.S樹脂をボリ

特開昭62-201913 (2)

カーボネート樹脂等により成型される光学ディスクでは複屈折率が大きいため読み取り時のエラーが大きいという問題点がある。またPMMA樹脂の場合は光学レンズの場合と同様吸湿変形が大きいという問題点がある。

しかしながら、これらの樹脂の中でもPMMA樹脂を用いた光学素子が吸湿変形という問題を除けば最も優れているといえる。

そこで最近はPMMA並みの光学特性を有しつつ、吸湿性の改善を試みた新しい透明樹脂によるプラスチック光学素子が種々検討されつつある。

例えば、ポリシクロヘキシルメタクリレート(PCHMA)、ポリ(イソ)ポルニルメタクリレートが光学用樹脂材料として提案されている(特開昭58-125742号公報、特開昭58-162651号公報参照)。

一方、シクロヘキシルメタクリレートとメチルメタクリレート、ステレン等との共重合体も提案されている(特開昭58-5318号公報、特開昭58-113号公報、特開昭58-154751

ル及び(B)水酸基含有不飽和单量体のホウ酸エステルを共重合させて得られる樹脂を含有してなる光学用樹脂材料に関する。

上記の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルは、光学用樹脂材料として使用し得る特性(透明性、低分散等)を付与するだけでなく、低吸湿性及び耐熱性を付与するために必須である。

エステル部分に炭素数が5~22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルとしては、ジメチルアダマンチルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、シクロヘンチルメタクリレート、シクロドデシルメタクリレート、ノルボルナンメチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルナンメタクリレート、ボルニルメタクリレート、トリシクロデシルメタクリレート、フエンチルメタクリレート、イソフエンチルメタクリレート、メンチルメタクリレート、トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、トリメチルビンシクロヘプチルメタクリレート、カンフェンメタクリレート等

号公報、特開昭58-162614号公報参照)。

また、高屈折率を有するポリマーとしては、(メタ)アクリル酸の金属塩を含有してなるビニル単量体化合物を付加重合して得られる重合体(特開昭58-164608号)、金属性-酸素結合を導入してなる樹脂(特開昭57-5705号)、カルボン酸等の置換基を有する特定のステレンの酸部分が金属塩である重合体(特開昭58-171407号)のように金属を導入した樹脂も提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、上記のように金属を導入した樹脂は、ある程度の高屈折率を示すが、低吸湿性が劣るという欠点がある。

本発明は、このような問題点を解決し、低吸湿性で、しかも、高屈折率、耐熱性の優れた光学用樹脂材料を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、(A)エステル部分に炭素数が5~22の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステ

がある。

前記の水酸基含有不飽和单量体のホウ酸エステルとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレートなどの水酸基含有不飽和单量体のホウ酸エステルがある。このホウ酸エステルとしては、ホウ酸のモノマー、ジ-又はトリ-エステルを使用することができる。

前記の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸エステル及び水酸基含有不飽和单量体のホウ酸エステルは、前者/後者が重量比で20/80~90/10になるよう使用される。この重量比が20/80未満では低吸湿性及び耐熱性が劣り、90/10を越えると高屈折率の樹脂になりにくくなる。

前記の脂環式炭化水素基を有するメタクリル酸

エステル及び水酸基含有不飽和單量体のホウ酸エステル以外に、これらと共に重合可能な他のビニル系單量体も共重合させることができる。これは、單量体の総量に対して0~30重量%を使用されるのが好ましい。多すぎると耐熱性、高屈折率に影響しやすい。

他のビニル系單量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸又はアクリル酸のエステル、ステレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 α -フルオロスチレン、 α -クロロスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N

イルなどのアゾ化合物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムに代表される水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組合せによるレドックス触媒など通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも可能である。重合触媒はモノマーの総量に対して0.01~1.0重量%の範囲で使用されるのが好ましい。重合調節剤としてのメルカプタン系化合物、チオグリコール、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマーなどが分子量調節のために必要に応じて添加しうる。

重合温度は0~200°Cの間で適宜選択するのが好ましく、特に50~120°Cが好ましい。

溶液重合における溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジクロルエチレン等が使用できる。

懸濁重合は、水性媒体中で行なわれ、懸濁剤および必要に応じ懸濁助剤が添加される。懸濁剤としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子、樹脂

一メチルフェニルマレイミド、N-クロロフェニルマレイミド等のN置換マレイミド、マレイン酸、フマル酸等の二塩基酸又はその酸無水物、メタクリル酸、アクリル酸などがある。

これらの單量体の共重合は、ラジカル重合、イオン重合、配位重合等の公知の方法が適用できる。例えば重合開始剤存在下で塊状重合、溶液重合、懸濁重合などの方法で製造できるが生産性、作業性などの面を考慮したり、あるいは樹脂中の不純物の混入等を考慮する必要のある光学素子用用途では、塊状重合又は懸濁重合法が好ましい。

重合に用いる開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ- α -ブチルバーオキシヘキサヒドロテレフタレート、 α -ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ジ- α -ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル、アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾ

カルシウム、ビロ構造マグネシウム等の難溶性無機物質等があり、水溶性高分子はモノマーの総量に対して0.03~1重量%及び難溶性無機物質はモノマーの総量に対して0.05~0.5重量%を使用するのが好ましい。

懸濁助剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等の陰イオン界面活性剤があり、懸濁剤として難溶性無機物質を使用する場合は、併用する方が好ましい。懸濁助剤はモノマーの総量に対して0.001~0.02重量%を使用するのが好ましい。

本発明に用いる重合体は、その分子量について特に限定するものではないが、耐熱性、機械物性の観点から、重合平均分子量(グルバーミエーシヨンクロマトグラフィー測定、標準ポリスチレン換算)が1,000~1,000,000の範囲のものが好ましく、この範囲のものは特に、成形材料として使用する場合に好ましい。

得られた樹脂中の残留未反応モノマーを主体とする揮発分の量は1.5%以下が好ましい。

また、本発明に用いる樹脂は、特に優れた低吸湿性を維持する観点から、重合体の元素分析による分子中の炭素原子の比が6.0重量%以上であることが好ましい。

本発明に係る光学用樹脂材料には、透明性を向上させるために、ベンゼン核を有するカルボン酸、例えば、安息香酸、 β -フェニルプロピオン酸、 β -フェニルブタノイック酸等を含有させることができ。使用量は、前記樹脂中の香料に対し、重量で1/4~1/2程度が好ましい。これが少なすぎると透明性向上の効果が小さく、多すぎると光学用樹脂材料の耐熱性に悪影響を及ぼす。ベンゼン核を有するカルボン酸は、前記した単量体の重合時に存在させてもよく、重合後、添加し混練して含有させてもよい。

本発明に係る光学用樹脂材料は、その使用にあたって、劣化防止、熱的安定性、成形性、加工性等の観点から、フェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系などの抗酸化剤、脂肪族アルコール、脂肪酸エステル、フタル酸エステル、トリグリセ

ライド類、フッ素系界面活性剤、高級脂肪酸金属塩などの離型剤、その他滑剤、可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重金属不活性化剤などを添加して使用してもよい。

本発明の光学用樹脂材料は種々の光学用機器、例えば、プラスチックレンズ、プリズム等の他に、オーディオディスク、ビデオディスク、情報用ディスク等の情報記録用基板として好適に使用でき、射出成形、注型重合によつて成形することができる。

(実施例)

以下、本発明を具体的な実施例をもとに説明する。尚、実施例中の部は重量部を、%は重量%を意味する。

また、実施例中の飽和吸水率は樹脂板の重量に対する60°C温水にサンプルを一週間浸水後の重量増加の割合を表わした。

実施例1

三方活性を備えた500cc三角フラスコに
トリシクロデシルメタクリレート 50g

ヒドロキシエチルメタクリレート	100g
のホウ酸トリエステル	
メタクリル酸メチル	25g
β -フェニルプロピオン酸	25g
ラウロイルバーオキサイド	0.8g
2,5-ジメチル-2,5-ジ-1- ブチルペルオキシヘキサン	0.2g
ルーオクチルメルカプタン	0.2g

を混合・溶解させ、仕込み、フラスコ内を約1時間窒素置換した後65°C温水に浸し、窒素気流下で約30分間予備重合した。

続いて、この予備重合物をセルキヤスト重合に供し、キヤスト板を製造した。

セルキヤスト重合は、次のように行なつた。大きさ250mm×260mm、厚さ4mmの2枚の硝子板の外周辺部を、柔軟性のある塩化ビニル製ガスケットで張り回らし、2枚の硝子板の距離が3mmになるようにし組み立てて準備した。

このセルに、先ほどの予備重合物を注入し、60°Cで8時間、90°Cで2時間、120°Cで5時間重合させ透明なキヤスト板を得た。

このプラスチック板の全光線透過率、飽和吸湿率、熱変形温度、屈折率を測定し表1に示した。

比較例1

実施例1の単量体成分を

トリシクロデシルメタクリレート	50g
メタクリル酸メチル	125g
β -フェニルプロピオン酸	25g

にえた以外は実施例1と同様に行なつた。屈折率は低いものであつた。

比較例2

実施例1の単量体成分を

メタクリル酸鉛	100g
メタクリル酸メチル	75g
β -フェニルプロピオン酸	25g

にえた以外は実施例1と同様に行なつた。飽和吸湿率は高いものであつた。

実施例1及び比較例1~2で得られた共重合体の特性を表1に示した。

表1 特性

	実施例1	比較例1	比較例2
全光線透過率(%)	91.4	91.1	89.7
飽和吸湿率(%)	1.3	2.1	2.4
熱変形温度(℃)	102	98	97
屈折率(n_{D}^{20})	1.589	1.504	1.579

(発明の効果)

本発明による光学用樹脂材料は、低吸湿性であると共に、屈折率が高く、熱変形温度も高い。

代理人 弁理士 若林邦彦

